

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-143710

(43)Date of publication of application : 25.05.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
C01G 51/00
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 2000-298167

(71)Applicant : SAMSUNG SDI CO LTD

(22)Date of filing : 29.09.2000

(72)Inventor : CHO JAE-PHIL
KIM GEUN-BAE
PARK YOUNG-CHUL

(30)Priority

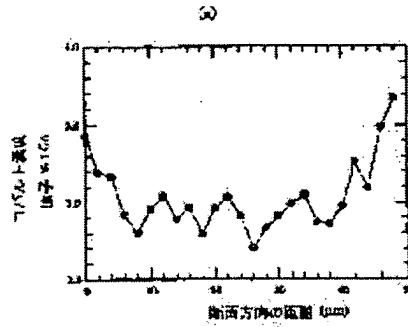
Priority number : 1999 9951149 Priority date : 17.11.1999 Priority country : KR

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active material for a lithium secondary battery, which exhibits an excellent cycle life upon charging and discharging at high temperature, and also a method of producing a positive electrode active material having such a characteristic.

SOLUTION: Disclosed herein is a positive electrode active material in which a Co concentration at a surface layer to the 10-micron depth from the surface is higher than that of a central portion, and which is represented by the following formula 6: $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_4$ where $-0.1 \leq x \leq 0.1$ and $0 < y < 0.1$.



BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-143710

(P2001-143710A)

(43)公開日 平成13年5月25日 (2001.5.25)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード(参考)

H 01 M 4/58

H 01 M 4/58

C 01 G 51/00

C 01 G 51/00

A

H 01 M 4/02

H 01 M 4/02

C

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全9頁)

(21)出願番号

特願2000-298167(P2000-298167)

(71)出願人 590002817

三星エスディアイ株式会社

(22)出願日

平成12年9月29日 (2000.9.29)

大韓民国京畿道水原市八達區▲しん▼洞

575番地

(31)優先権主張番号 1999-51149

(72)発明者 ▲ちょう▼在弼

(32)優先日 平成11年11月17日 (1999.11.17)

大韓民国京畿道水原市八達區梅麓4洞(無

(33)優先権主張国 韓国 (K R)

番地) 成一アパートメント206棟402号

(72)発明者 金根培

大韓民国京畿道水原市勤善区勤善洞(無番

地) ハンソン・アパートメント808棟504

号

(74)代理人 10010/308

弁理士 北村修一郎

最終頁に続く

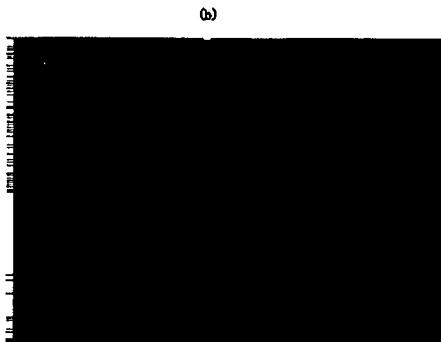
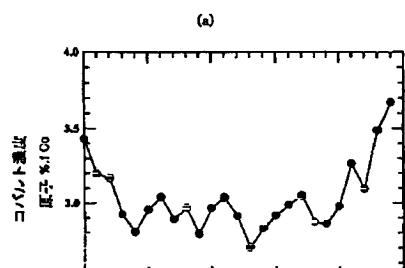
(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 高温で充放電の時優れたサイクル寿命を有するリチウム二次電池用正極活物質を提供し、前記特性を有する正極活物質が製造できるリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。

【解決手段】 表面から10ミクロンの深さまでの表層のC_o濃度が中心部のC_o濃度より高く、下記化6を有するリチウム二次電池用正極活物質を採用する。

【化6】 Li_{1+x}Mn_{2-y}C_o_yO₄
(-0.1≤x≤0.1, 0<y<0.1)



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面から10ミクロンの深さまでの表層部のC○濃度が中心部のC○濃度より高く、下記化1の構造を有するリチウム二次電池用正極活物質。



$$(-0.1 \leq x \leq 0.1, 0 < y < 0.1)$$

【請求項2】 前記表層部のC○濃度と、前記中心部のC○濃度の比率は、1.05:1乃至1.30:1の範囲内である請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項3】 リチウム塩、コバルト塩、アルコール及びキレーティング化剤を混合して加熱し、ゾルまたはゲル状態のコバルト物質を製造する第一段階、前記第一段階で得られる前記ゾルまたはゲル状態のコバルト物質をLiMn₂O₄と混合する第二段階を有し、前記第二段階で得られる混合物を熱処理する第三段階を含み、

表面から10ミクロンの深さまでの表層部のC○濃度が、中心部のC○濃度より高く、下記化2の構造を有するリチウム二次電池用正極活物質を製造するリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。



$$(-0.1 \leq x \leq 0.1, 0 < y < 0.1)$$

【請求項4】 前記ゾルまたはゲル状態のコバルト物質を成すLiCO₂とLiMn₂O₄の混合において、LiCO₂とLiMn₂O₄との混合物全重量に対するLiCO₂の重量比率が1～5重量%であり、残余をLiMn₂O₄とする請求項3に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法に関し、さらに詳しくは高温で充放電の時、サイクル寿命が優れているリチウム二次電池を提供することができるリチウム二次電池用正極活物質に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、リチウム二次電池は携帯電話、カムコーダ及びノートブックコンピュータへの適用が急速に増加している傾向にある。これら電池の容量を左右する因子は正極活物質であり、この正極活物質の電池化学的特性によって高率で長時間使用可能であるか或いは充放電サイクルをすぎるまで初期の容量を維持するかの特性が決定される。

【0003】前記リチウム二次電池用正極活物質として用いられている物質の内、LiMn₂O₄、LiMnO₂などのマンガン系活物質は合成が容易であり、製造費用が比較的に安く、環境に対する汚染も少ないと長所がある。その中でもLiMn₂O₄は電池システムの安定性等で電気自動車に適用可能性が最も高い正極活物質

として浮び上がっている。

【0004】LiMn₂O₄は常温サイクル寿命が優れているが、高温で連続的な充放電時に容量が急激に減少する問題点がある。LiMn₂O₄でMnの原子価は3.5で実質的にはMnがMn³⁺とMn⁴⁺の形態で存在する。この時、温度が増加すれば、Mn⁴⁺は安定であるが、Mn³⁺は不安定で高温充放電の時Mn³⁺がMn⁴⁺とMn²⁺になる不均衡化が起こり、高温充放電の時容量が急激に減少すると知られている。また、LiMn₂O₄を使用した電池は初期10サイクル以内に容量が急激に減少する現象が発生するという問題点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】また、LiMn₂O₄のマンガン系正極活物質を使用した電池を長時間、特に、高温で連続的に充放電させる場合、LiMn₂O₄の表面で電解液との副反応が発生する。これは電解液中に存在するH₂OとLiPF₆が反応して強酸であるHFを形成し、このHFがマンガン系正極活物質で表面に存在するMnを攻撃してMnが電解液に溶出するという現象に起因していることとして知られている。このような副反応でLiMn₂O₄活物質を構成するマンガン(Mn)が電解液中に溶けて活物質を崩壊させることは当然のことであり、これによって電池の寿命が急激に減少する。このような問題点を解決するために、最近はLiの当量を1より大きく合成したりスピネルMn系を使用し、このような構造で酸素の一部をFに置換して高温寿命の特性を向上させる等の努力をしている。しかしそれでも長寿命、特に高温寿命の特性向上の効果が満足するような水準に到達していないというのが実情である。

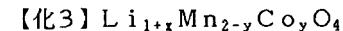
【0006】本発明は前記問題点を解決するためのものであって、本発明の目的は高温で充放電の時優れたサイクル寿命を有するリチウム二次電池用正極活物質を提供することにある。

【0007】本発明の他の目的は、前記特性を有する正極活物質を製造できるリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するためには、本発明は、表面から10ミクロンの深さまでの表層部のC○濃度が中心部のC○濃度より高く、下記化3の構造を有するリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【0009】



$$(-0.1 \leq x \leq 0.1, 0 < y < 0.1)$$

【0010】本発明は、また、リチウム塩、コバルト塩、アルコール及びキレーティング化剤を混合して加熱し、ゾルまたはゲル状態のコバルト物質を製造する第一段階、この第一段階で得られる前記ゾルまたはゲル状態のコバルト物質をLiMn₂O₄と混合する第二段階、第

二段階で得られた混合物を熱処理する第三段階を含み、表面から10ミクロンの深さまでの表層部のCo濃度が、中心部のCo濃度より高く、下記化4の構造を有するリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。

【0011】

【化4】 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_4$
(-0.1 ≤ x ≤ 0.1, 0 < y < 0.1)

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0013】本発明のリチウム二次電池用正極活物質は下記化5で表される構造を有する活物質であって、その表面から中心に向かうに従って、Co濃度が減少する。特に、活物質の表面から10ミクロンの表層部のCo濃度が、中心部のCo濃度より高い活物質である。

【0014】

【化5】 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_4$
(-0.1 ≤ x ≤ 0.1, 0 < y < 0.1)

【0015】x及びyの上記範囲において、本願のリチウム二次電池用正極活物質は、発明者が好ましいと考える特性を発揮できる。

【0016】本発明の正極活物質を製造する工程は、その段階別に説明すると、コバルト塩とリチウム塩を適正な割合で定量した後、この混合物にアルコールを添加して加熱しゾルまたはゲル状態のコバルト物質を製造する（第一段階）。この時、キレーティング剤であるオキサル酸、クエン酸またはグリシンをさらに添加して混合することもできる。前記コバルト塩としてはコバルトイドロキシド、コバルトナイトレートまたはコバルトカーボネートなどを使用することができ、前記リチウム塩としてはリチウムカーボネート、リチウムナイトレート、リチウムヒドロキシドなどを使用することができる。また、前記アルコールとしてはエタノールまたはメタノールなどを使用することができる。前記コバルト塩、リチウム塩及びアルコールが詳述した化合物に限られるわけではない。

【0017】このように第一段階で製造されたゾルまたはゲル状態のコバルト物質に LiMn_2O_4 を混合する（第二段階）。ゾルまたはゲル状態のコバルト物質と LiMn_2O_4 の混合比は1～5重量%:99～95重量%であるのが好ましい。即ち、コバルト物質と LiMn_2O_4 との混合物全体の重量に対して、コバルト物質である LiCoO_4 の重量は1～5重量%に、残余の LiMn_2O_4 の重量は99～95重量%とされる。混合ゾルまたはゲル状態のコバルト物質が5重量%を超過する場合には、 LiMn_2O_4 にドーピングされるCoの量があまりにも多く不純物として作用があるので好ましくない場合があり、ゾルまたはゲル状態のコバルト物質が1重量%未満であれば LiMn_2O_4 にCoがドーピングされることによる効果が得難い場合がある。

【0018】マンガン系化合物はスピネル相であるのが好ましい。マンガン系化合物はマンガン塩とリチウム塩を所望のモル比通りに混合した後、約750乃至800°Cの温度で焼結して製造されたものを使用することもでき、市販される化5で表されるマンガン系化合物を使用することもできる。前記マンガン塩としてはマンガニアセテート、マンガンジオキシドなどを使用することができ、前記リチウム塩としてはリチウムカーボネート、リチウムナイトレート、リチウムヒドロキシドなどを使用することができる。前記マンガン塩及びリチウム塩も上述した化合物に限られるわけではない。

【0019】次に、第一段階で得られた前記混合物を50～850°Cで熱処理して正極活物質を製造する。熱処理温度は700～850°Cで実施するのが LiCoO_2 の決定化度を高めることができるのでさらに好ましい。前記熱処理の前に、100乃至300°Cで予備熱処理をさらに実施することもできる。この温度で熱処理することによって、 LiCoO_2 が LiMn_2O_4 と反応して $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_4$ 相が形成される。特にこのような反応は活物質の中心部より表面で活発に起こるので表面のCo含量が中心より高くなる。表面から10ミクロンの深さにある表層部におけるCo濃度と中心部のCo濃度の比率は、（表層部のCo濃度:中心部のCo濃度）で表して、(1.05:1)乃至(1.3:1)の範囲内であることが好ましい。ここで中心部とは物質の表層部より深部側にある中心側の部位を意味する。

【0020】一般的にリチウム二次電池の電解質は無水電解質を使用するが、少量の水が不純物として含まれていることもある。このように不純物として含まれている水は電解質に含まれたリチウム塩である LiPF_6 等と反応してHFなどの強酸を製造するようになる。生成されたHFはマンガン系活物質で表面に存在するMnを攻撃してMnが電解質中に溶けて活物質を崩壊し、これによって電池の寿命、特に高温での寿命が急激に低下する問題点を招く。これに対し、本発明のリチウム二次電池用活物質は表面での高いCo含量がHFのMnの攻撃を防止してMnが電解質中に溶出する問題点を防止することができる。Co濃度が、上記範囲より低い場合は、不純物である水と電解質のリチウム塩とで生成するHF強酸などが、活物質においてその表面に存在するMnを攻撃するのを防止できにくくなる場合があり、また、あまり多量である必要もない。

【0021】本発明の正極活物質を利用したリチウム二次電池は負極にリチウムイオンの脱一挿入(ディインターカレーション-インターカレーション)が可能なグラファイト、カーボンなどの一般的にリチウム二次電池の負極活物質として用いられる物質である炭素材活物質として製造されたものを使用することができる。電解質としては一般的にリチウム二次電池の電解質として用いら

れる非水溶液系液体電解質、ポリマー電解質などを使用することができる。セパレータとしては一般的にリチウム二次電池のセパレータとして用いられる高分子フィルムを使用することができる。

【0022】以下、本発明の好ましい実施例及び比較例を記載する。しかし、下記の実施例は本発明の好ましい一実施例だけであり、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【0023】(実施例1) リチウムアセテート、コバルトアセテートを1:2のモル比で50mLのメタノールに入れた後、マグネットミキサーを用いて均一に混合した。この混合物に2gのクエン酸を入れた後、50°Cで煮沸した後、ゲル状になるまで加熱した。得られたゲルにLiMn₂O₄粉末を添加した後、均一に混合した。得られた混合物を150°Cで3時間1次加熱処理した。次いで、1次加熱処理した物質を800°Cで12時間2次加熱処理して、リチウム二次電池用正極活物質を製造した。

【0024】(比較例1) LiCO₃及びMnO₂を均一に混合した後、790°Cで24時間焼成し、常温まで徐々に冷却してリチウム二次電池用正極活物質であるLiMn₂O₄を製造した。

【0025】前記実施例1で150°Cで1次加熱して得られた物質と、この物質を800°Cで2次加熱して得た活物質、及び比較例1の活物質のXRDを測定し、その結果を図1に示した。図1に示したようにLiMn₂O₄にLiCO₃をコーティングした後、150°Cで1次熱処理した物質(図1のB)や、1次熱処理した物質を800°Cで12時間2次熱処理した物質(図1のC)は全てXRDで比較例の活物質と同様(図1のA)に、LiCO₃相が全く発見されなかった。この結果はLiCO₃が、ごく薄い薄膜形態でLiMn₂O₄にコーティングされていることを示す。

【0026】また、前記実施例1で1次加熱して得られた物質と、2次加熱して得た活物質、及び比較例1の活物質のSEM写真を図2(a)(b)、図3(a)(b)、図4(a)(b)に各々示した。図2(b)、図3(b)及び図4(b)は、図2(a)、図3(a)及び図4(a)を各々10倍に拡大したSEM写真である。150°Cで1次加熱した物質の表面(図2(a)(b))は、表面をコーティングしていないLiMn₂O₄(図4(a)(b))とは非常に異なっていることがわかる。これと異なり、1次加熱した物質を800°Cで2次加熱した物質の表面は、その表面が(図3(a)(b))表面をコーティングしていないLiMn₂O₄と非常に似ていることが分かる。

【0027】つまり、低温で1次熱処理した物質はLiCO₃コーティング膜により表面が純粋なLiMn₂O₄とは異なって滑らかであるが、高温で2次熱処理した物質はLiCO₃コーティング膜が無くなり、純粋な

LiMn₂O₄の表面と類似した八面体形態のスピネル粒子で形成されていることが分かる。これは高温ではLiCO₃がLiMn₂O₄と反応をしてLi_{1+x}Mn_{2-x}CO_xO₄相が形成されることが予想できる。実際に800°Cで熱処理した後に得た粉末を元素分析した結果Li_{1.03}Mn_{1.97}CO_{0.03}O₄を示した。このような反応は表面でさらに活性化に起るので、表面でのCO濃度は中心部より高い。

【0028】実施例1の方法で製造された活物質の表面でのCO濃度が中心部より高いかどうかを知るために、活物質粉末の断面を切断してEPMA分析(エレクトロニクスマイクローナリシス)を実施しその結果を、図5(a)に示した。図5(a)で、粒子断面方向の距離を示すx軸は、図5(b)の実線で示される粒子断面に沿った距離である。y軸はCO濃度を示している。この粒子は、具体的には50μm程度の粒径を有しており、図5(a)にあって、図5(a)に示す実線の両端位置(0及び50μm程度の位置にある)が粒子の表面に対応している。図5(a)に示したように、実施例1の方法で製造された活物質において、COの濃度は粒子の表面が最も高く、その表面から10ミクロンまでのCO濃度が中心部より高い。この場合、粒子単位で見た場合に、この粒子の表面側に表面部が、これに対して深部側に中心部が規定される。

【0029】このように、表面のCO濃度が高い活物質は、Mnの溶出を防止して高温で活物質構造の安定化を持ってくることができると思われる。これは実施例1の正極活物質及び比較例1の正極活物質を用いて製造された半電池の高温寿命の特性(55°C)を測定した結果を示した図6を見れば明確に分かる。

【0030】前記実施例1及び比較例1の正極活物質以外にも、参考として実施例1の例と同様に合成されたLi_{1.03}Mn_{1.97}CO_{0.03}O₄(図6においてLi_{1.03}Mn_{1.97}CO_{0.03}O₄合成例として示す)を、正極活物質として用いて半電池を製造し、この電池も高温寿命の特性を測定してその結果を図6に示した。前記半電池で対極はリチウム金属を使用し、バインダーはフッ化ビニリデン樹脂、導電剤としてカーボンブラック、溶媒としてN-メチルピロリドンを正極活物質フェースト組成物を製造する際に使用した。セパレータとしてはセルガード社の製品を使用し、電解質としてはLiPF₆が溶解したエチレンカーボネート/ジメチルカーボネートの混合物を使用した。図6に示したように、実施例1の活物質が高温寿命の特性が最も優れていることが分かる。

【0031】また、前記電池の初期充放電容量を測定して示した図7を見れば、実施例1の活物質を利用した電池が、比較例1の活物質を利用した電池に比べて非可逆容量の少ないことが分かる。

【0032】

【発明の効果】上述したように、本発明のリチウム二次

電池用正極活物質は、 LiCoO_2 がマンガン系活物質の表面にコーティングされており、マンガンの溶出を防止するので、高温でのサイクル寿命が LiMn_2O_4 に比べて20%以上向上した。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例で1次熱処理して得た物質とこの1次熱処理した物質を2次熱処理して得た正極活物質及び比較例の活物質のXRDを示したグラフ

【図2】本発明の実施例で1次熱処理して得た物質のSEM写真

【図3】本発明の実施例で1次熱処理して得た物質を2次熱処理して得た正極活物質のSEM写真

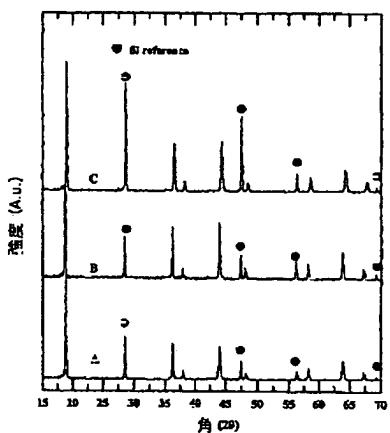
【図4】比較例で製造された正極活物質のSEM写真

【図5】本発明の正極活物質のEPMA分析結果及びその物質のSEM写真

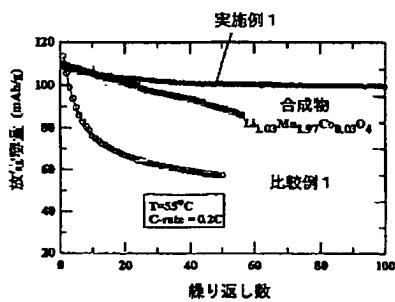
【図6】本発明の実施例及び比較例によって製造された正極活物質と $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}_4$ 合成物の高温充放電特性を示したグラフ

【図7】本発明の実施例及び比較例によって製造された正極活物質の初期充放電特性を示したグラフ

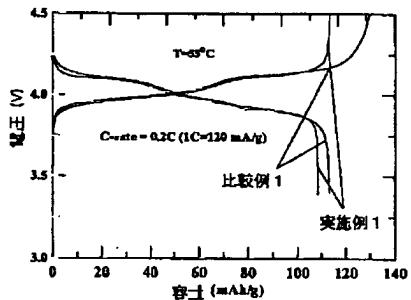
【図1】



【図6】

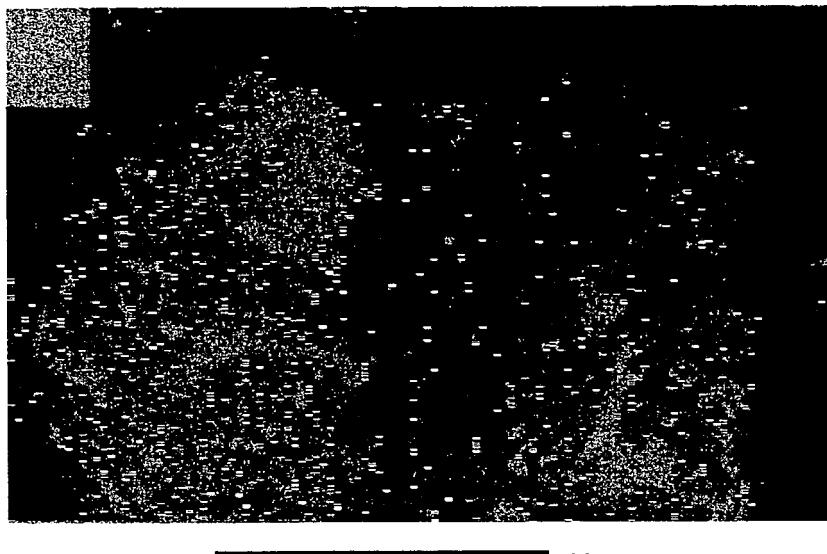


【図7】



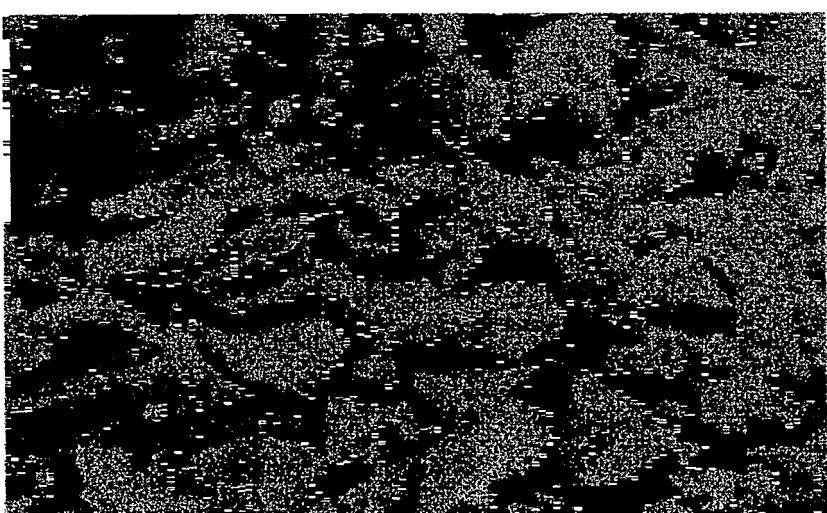
【図2】

(a)



20 μ m

(b)



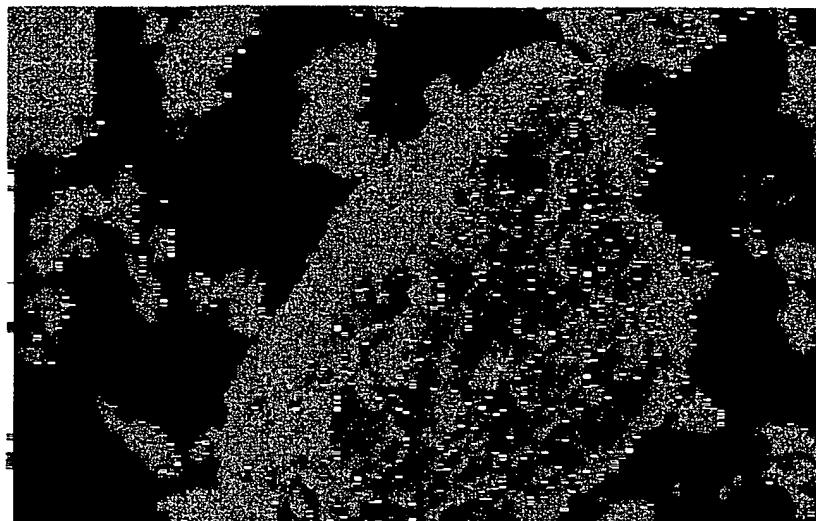
2 μ m

BEST AVAILABLE COPY

!(7) 001-143710 (P2001-143710A)

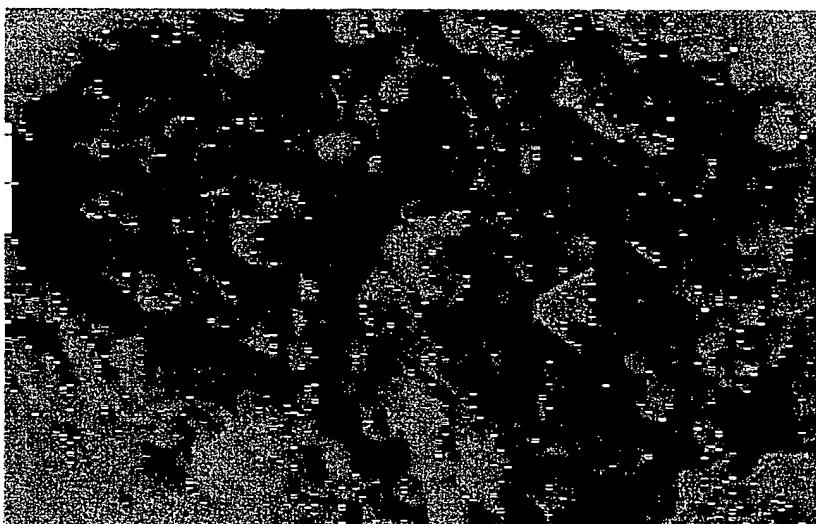
【図3】

(a)



20 μ m

(b)

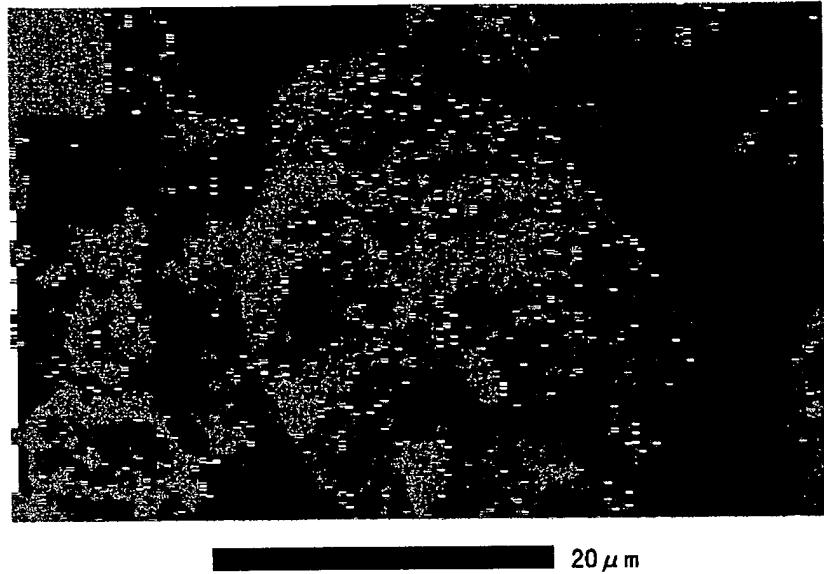


2 μ m

BEST AVAILABLE COPY

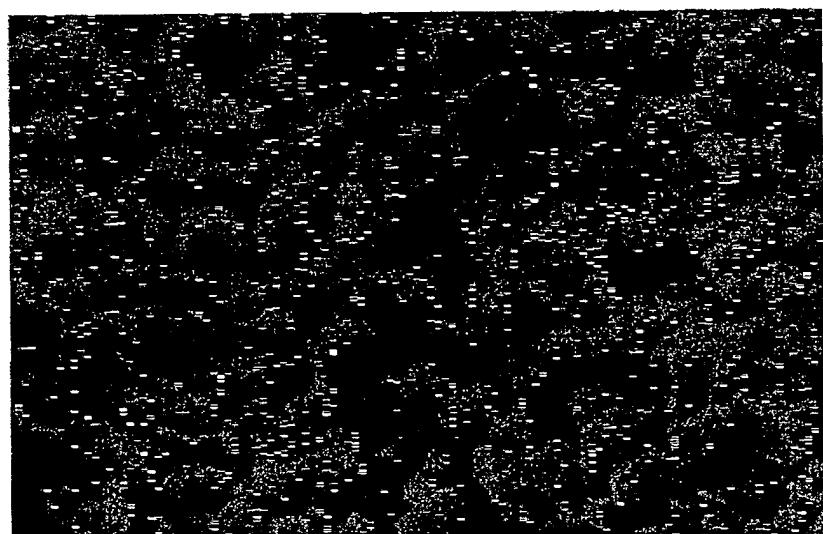
【図4】

(a)



20 μm

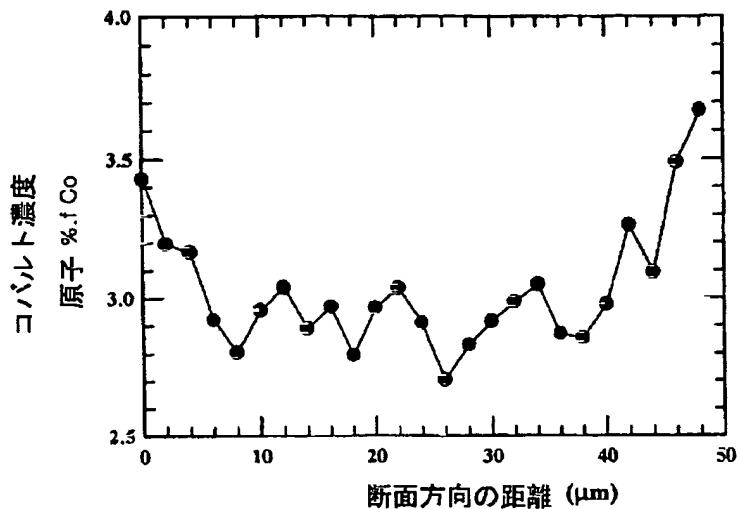
(b)



2 μm

【図5】

(a)



(b)



フロントページの続き

(72)発明者 朴 容 徽

大韓民国忠清南道天安市斗井洞（無番地）

極東アパートメント103棟2204号

THIS PAGE BLANK (USPTO)